WSZECHŚWIAT

PISMO PRZYRODNICZE

N 4.

ORGAN POLSKIEGO TOWARZYSTWA PRZYRODNIKÓW IM. M. KOPERNIKA

TREŚĆ ZESZYTU:

Z ZASIŁKU MINISTERSTWA W. R. i O. P.

1933

WACŁAW WERNER.

W PIĘĆDZIESIĄTĄ ROCZNICĘ SKROPLENIA TLENU I AZOTU PRZEZ Z. WRÓBLEWSKIEGO I K. OLSZEWSKIEGO.

Dnia 9 kwietnia 1883 r. członek Francuskiej Akademji Nauk, p. Debray, otrzymał depeszę, podpisaną przez dwóch profesorów Uniwersytetu Jagiellońskiego: „Oxygène liquefié, complétement liquide, incolore, comme acide carbonique" (Tlen skroplony, zupełnie ciekły, bezbarwny, jak kwas węglowy).

Dnia 9 kwietnia 1933 r. dwaj amerykanie otrzymali w uniwersytecie w Kalifornji temperaturę, zaledwie o 0,25° wyższą od zera bezwzględnego.

Ściśle 50 lat, zawartych pomiędzy temi dwiema datami, zawiera cały ogrom wysiłków, poniesionych przez fizyków wszystkich niemal krajów cywilizowanych w celu osiągnięcia coraz to niższych temperatur i sprowadzenia tą drogą wszystkich znanych substancyj do stanu najpierw ciekłego, następnie stałego. Te dwie daty to niejako otwarcie i zamknięcie dziejów rozwoju jednego z ważniejszych i ciekawszych zagadnień fizycznych.

Chciałbym w tem wspomnieniu odświeżyć w pamięci słuchaczów te skromne, a doniosłe początki, tem dla nas cenniejsze, że stworzone przez polskich uczonych; chciałbym uprzytomnić te trudności, jakie stawiało techniczne i naukowe opracowanie dziedziny, która dziś wydaje się nam tak prosta.

Jak każdy wielki czyn naukowy, skroplenie tlenu i azotu nie było czemś nieoczekiwanem, lecz stanowiło uwieńczenie długich usiłowań innych badaczy. Nie będę tu powtarzał dobrze znanych dat i nazwisk, zatrzymam się na dwóch bezpośrednich poprzednikach naszych uczonych. Francuz Cailletet i Szwajcar Pictet pierwsi mogli wykorzystać badania Anglika Andrewsa i Holendra van der Waalsa nad warunkami skroplenia gazów, a mianowicie odkrycie przez pierwszego z nich (w roku 1869) temperatury krytycznej oraz stwierdzenie przez drugiego (w r. 1873) ciągłości stanu ciekłego i gazowego.

To też Pictet rozumie zasadniczą możliwość skroplenia t. zw. gazów trwałych, zdaje sobie sprawę z koniecznych do tego warunków, formułuje je wyraźnie i przystępuje do takiego ulepszenia metod dotychczasowych, by pozwoliły je urzeczywistnić. Korzysta więc z pomp, skonstruowanych przez niemieckiego badacza w tej dziedzinie, Natterera, sprzęga je z silnikiem gazowym dla osiągnięcia wysokiego sprężenia gazu, konstruuje przyrządy metalowe zamiast szklanych, by ułatwić ochładzanie jednego ciała przez drugie, wreszcie obmyśla metodę, którą nazwano „kaskadową" i która posłużyła za podstawę wszystkich niemal późniejszych sposobów skraplania gazów. Polega ona na tem, że gaz już skroplony pod wysokiem ciśnieniem, zostaje poddany działaniu pompy ssącej, co obniża jego temperaturę wrzenia tak dalece, że to wystarcza do skroplenia innego gazu, o niższej temperaturze wrzenia. Każdy z gazów w aparaturze Picteta tworzy zamkniętą cyrkulację, jest sprężany w zbiorniku jedną pompą, tam ochładzany środkami zewnętrznemi, wreszcie rozprężany przez drugą pompę.

Cykl Picteta stanowiły 3 gazy: dwutlenek siarki (normalna temperatura wrzenia — 10° C), dwutlenek węgla (n. t. w. — 90° C); trzecim był gaz, poddawany skropleniu, a więc w pierwszym rzędzie tlen. Gaz ten napełniał chłodzoną dwutlenkiem węgla rurę miedzianą; był on wywiązywany podczas doświadczenia

[1]) Referat, wygłoszony dnia 29 maja na posiedzeniu Oddziału Warszawskiego Polskiego T-wa Fizycznego.

przez ogrzewanie chloranu potasowego w retorcie żelaznej, połączonej z rurą. W miarę wywiązywania tlenu wzrastało ciśnienie, mierzone zapomocą umieszczonego u końca rury manometru.

O ile Pictet wykazał dużo pomysłowości w obmyślaniu metod, o tyle niedostateczny okazał się jego krytycyzm w odniesieniu do otrzymanych rezultatów. Spodziewany wynik tak go zasugestjonował, że stwierdzał skroplenie tam, gdzie było ono conajmniej wątpliwe. Z okoliczności, że ciśnienie w rurze najpierw wzrastało (ponad 500 atm.), a potem nieco opadało i na tym poziomie się ustalało, co mogło być wynikiem stopniowego ochładzania się wywiązanego na gorąco tlenu, wywnioskował, że rura jest wypełniona tlenem ciekłym, a zatkanie się otworu, prawdopodobnie przez zakrzepłe zanieczyszczenia (CO_2, H_2O), uznał za dowód zestalenia tlenu! Tymczasem dziś znane dane liczbowe wykluczają zestalenie tlenu, a skroplenie stawiają pod znakiem zapytania. Wprawdzie, z danych, dotyczących ciśnienia i domniemanej temperatury wrzenia dwutlenku węgla można wyprowadzić, że temperatura kąpieli wynosiła — 119,5°, t. j. o pół stopnia poniżej temperatury krytycznej tlenu, ale względnie niewielkie odchylenie ciśnienia rzeczywistego od podanej wartości wystarczałoby do uniemożliwienia otrzymania fazy ciekłej, w każdym razie byłaby to ciecz bardzo nietrwała, usuwająca się, w danych warunkach, z pod wszelkiej kontroli badawczej.

Rura z tlenem była zaopatrzona w mały otwór, zamykany zaworem, po którego otwarciu tlen z szumem wytryskał cienkim strumieniem; niewątpliwie ciekły charakter tego strumienia nie dowodził bynajmniej, że tlen był już skroplony w rurze; tlen gazowy, wytryskując w tak niskiej temperaturze i rozprężając się silnie, mógł ochłodzić się do temperatury wrzenia pod normalnem ciśnieniem (—183°). Nie ulega więc wątpliwości, że Pictet wytworzył tlen ciekły, lecz jedynie w postaci efemerycznej. Pictet wie dobrze o ochładzającem działaniu rozprężania, bo wylicza je jako jeden z pięciu „warunków" skroplenia, ale posuwając się dalej w fantastycznej interpretacji faktów, dopatruje się zestalenia centralnej „olśniewająco białej" części strumienia jako skutku tego ochłodzenia; stara się stwierdzić stan stały tej strugi faktem, że odbite od niej światło jest spolaryzowane: to nie jest oczywiście dowodem, gdyż polaryzacja powstaje zarówno na stałych, jak i na ciekłych powierzchniach odbicia.

Taka mało krytyczna interpretacja doświadczeń tłumaczy dobitnie słynne złudzenie, jakiemu uległ Pictet przy powtórzeniu doświadczenia z wodorem; rozpowszechnione mniemanie chemików o metalicznym charakterze wodoru nadało wyraźny kierunek wyobraźni uczonego; zarówno „stalowo niebieska" barwa strumienia rzekomo zestalonego gazu (wynik kondensacji łatwiej skraplających się składników atmosfery, a może i cząstek ciekłego tlenu), jak i trzask „podobny do dźwięku rzucanych na ziemię siekańców" (le son de grenaille projétée à terre) stanowią klasyczny przykład tego, jak silnie przewidywanie może wpłynąć na obserwację.

Pictet dokonał pierwszego skroplenia tlenu dnia 22 grudnia 1877 r.; gdy depesza o jego odkryciu doszła do Akademji, w biurku jej spoczywała zamknięta koperta, która zawierała opis równie pomyślnych prób Cailleteta, dokonanych już 24 listopada; Cailletet nie chciał ogłaszać jej wyników przed rozstrzygnięciem losów jego kandydatury do Akademji; po obraniu go w dniu 17 grudnia nic nie stało na przeszkodzie opublikowaniu wielkiego odkrycia i ustaleniu praw pierwszeństwa francuskiego badacza. Cailletet użył rozprężania gazu uprzednio ochłodzonego jako istotnego czynnika w swej metodzie skraplania. Obliczył, według wzoru Poissona, że rozprężanie od 300 do 1 atmosfery powinno ochłodzić gaz o mniej więcej 200 stopni od temperatury wyjściowej, wynoszącej

— 29° C. Gaz był sprężany do tak wysokiego ciśnienia przez wkręcanie silnej śruby do zbiornika z rtęcią, który komunikował się z rurką szklaną, zawierającą gaz badany. Chłodzenie było wykonywane przy pomocy dwutlenku siarki, wrzącego pod ciśnieniem normalnem; prąd powietrza przyśpieszał parowanie i miał obniżać temperaturę wrzenia. Metodę wypróbowano wpierw na łatwiejszych do skroplenia gazach: acetylenie, metanie i podtlenku azotu, wreszcie przystąpiono do prób z tlenem: w rurze, zawierającej gaz, powstawała w chwili rozprężenia gęsta mgła, świadcząca o rozpoczętem skraplaniu; jednak kropel zebranej cieczy oko badacza jeszcze nie dostrzegło.

Tej samej próbie uległ tlenek węgla i azot, który zmętniał po rozprężeniu od temperatury niemal pokojowej, wynoszącej + 13° C! Wreszcie i wodór, który C a i l l e t e t poddał badaniu już po domniemanych sukcesach P i c t e t a, utworzył lekką, subtelną mgłę; utworzyły je prawdopodobnie drobne zanieczyszczenia innemi gazami: najniższa temperatura, jaką C a i l l e t e t mógłby osiągnąć, gdyby rozprężanie odbywało się w sposób ściśle adiabatyczny, wynosi — 225° C. a więc jest jeszcze o jakie 15 stopni wyższa od temperatury krytycznej wodoru. I tu więc domniemany triumf był złudzeniem, jakich nie szczędziły badaczom niskich temperatur stwarzane przez nich, tak różne od normalnych warunki.

C a i l l e t e t powrócił w roku 1882 do prób skraplania tlenu; istotny postęp, jaki osiągnął, polega na zastąpieniu dwutlenku siarki, używanego dotychczas jako materja oziębiająca, przez podtlenek azotu i etylen. Dość dokładnie zmierzone przez C a i l l e t a temperatury normalnego wrzenia tych substancyj wynoszą — 90° — 104°. Rurka, zawierająca badany gaz, była chłodzona przez strumień cieczy oziębiającej, wytryskującej ze zbiornika pod ciśnieniem własnej pary; trudno ocenić osiągniętą w ten dość nieokreślony sposób temperaturę; nie musiała być bardzo niska, jeśli tlen, chłodzony przez podtlenek azotu, dał po rozprężeniu od 150 do 1 atm. zaledwie lekką mgłę, a chłodzony etylenem zawrzał wprawdzie w rurce, ale ani na chwilę nie utworzył menisku, któryby świadczył o istnieniu statecznej cieczy. Ten, oczekiwany niecierpliwie przez świat naukowy moment, został zrealizowany w rok później przez krakowskich uczonych.

Inicjatywę dał Z y g m u n t W r ó b l e w s k i (1845 — 1888), który objąwszy w r. 1882 katedrę fizyki w Krakowie, przystąpił niezwłocznie, wspólnie z profesorem chemji, K a r o l e m O l s z e w s k i m (1846 — 1915), do udoskonalenia metody C a i l l e t e t a. Już 9 kwietnia mogli polscy uczeni zawiadomić depeszą Akademję o otrzymaniu tlenu w postaci cieczy, 16-go tegoż miesiąca o skropleniu azotu, a 21-go o skropleniu tlenku węgla. Długo szturmowana pozycja została zdobyta.

Przyrząd, użyty przez W r ó b l e w s k i e g o i O l s z e w s k i e g o, był wzorowany w zasadniczych linjach na przyrządzie C a i l l e t e t a; od francuskiego uczonego przejęto też użycie etylenu, lecz jednocześnie zastosowano sposób P i c t e t a obniżania temperatury wrzenia przez zmniejszanie ciśnienia zapomocą pompy ssącej; przy zredukowaniu ciśnienia do dwudziestu kilku milimetrów rtęci osiągnięto temperaturę — 136° do — 139°, (a więc niższą od temperatury krytycznej tlenu, równej — 119°). Nowym pomysłem, który zapewnił sukces krakowskim badaczom, było utrzymanie skraplanego gazu pod znacznem ciśnieniem, wskutek tego temperatura wrzenia była względnie wysoka. Tak więc tlen, pod ciśnieniem 22 do 26 atm. skraplał się łatwo w temperaturach od — 136° do — 132°, i mógł być pod takiem ciśnieniem przechowywany i badany.

Dla azotu i tlenku azotu ta temperatura nie wystarczała; W r ó b l e w s k i i O l s z e w s k i zastosowali tu po raz pierwszy rozprężanie niecałkowite, w danym przypadku od 150 do 50 atm.: ochłodzenie przez rozprężanie wystarczało do skroplenia gazu pod względnie wysokiem

ciśnieniem końcowem. Jednakże azot i tlenek węgla okazały się w tych warunkach cieczami mało trwałemi; ulatniały się w ciągu kilku sekund.

Na tem skończyła się pierwsza faza badań Wróblewskiego i Olszewskiego; zdobyli potężną metodę otrzymywania bardzo niskich temperatur, skroplili najważniejsze z gazów t. zw. trwałych; pozostawało rozszerzyć osiągnięte granice, pokonywać dalsze, jeszcze oporniejsze gazy, badać własności fizyczne otrzymanych cieczy. Kilka najbliższych lat zostało wypełnionych gorączkową pracą obu uczonych, którzy jednak kroczyli po tych drogach oddzielnie, przerwawszy tak świetnie rozpoczętą współpracę.

Z punktu widzenia zastosowania ciekłego tlenu do badania zjawisk fizycznych w niskich temperaturach wielką niedogodność stanowiła konieczność trzymania cieczy pod wysokiem ciśnieniem; tlenu nie można było przelewać z naczynia do naczynia, lecz trzeba było skraplać go bezpośrednio w przyrządzie, przeznaczonym do badania; nawet z grubego szkła sporządzone przyrządy nie zabezpieczały przed eksplozją, co zmuszało tak Wróblewskiego, jak i jego asystentów do pracowania w maskach drucianych na twarzy. Należało wytworzyć jeszcze niższą temperaturę kąpieli, by móc zmniejszyć ciśnienie i uniknąć tak poważnych niedogodności.

Wróblewski osiągnął to dwoma sposobami; 1° pary ciekłego etylenu skierowywał ku pompie tak, że omywały naczynie z etylenem i obniżały jego temperaturę; 2° ulepszył próżnię, sprzęgając z sobą dwie pompy; w ten sposób przy ciśnieniu 10 mm. Hg. otrzymał temperaturę — 152°. Teraz mógł zredukować ciśnienie nad całym ciekłym tlenem do jednej atmosfery, a nawet poddawać go ciśnieniom zredukowanym; by zmniejszyć ulatnianie się tlenu, otaczał Wróblewski naczynie z tlenem obszerniejszą próbówką, a odstęp pomiędzy ścianami wypełniał również ciekłym tlenem, który oddzielał ciecz w naczyniu wewnętrznem od zetknięcia z ciekłym etylenem, działającym obecnie ogrzewająco. Inne jeszcze ulepszenia, wprowadzone przez Olszewskiego, pozwalały zbierać dość znaczne ilości skroplonych gazów i utrzymywać je pod normalnem ciśnieniem przez czas, wystarczający do przeprowadzenia badań nad niemi, lub nad oziębianemi przez nie innemi ciałami. Dodatkową trudność stanowiło pokrywanie się naczyń szronem, pochodzącym z zestalenia pary wodnej i dwutlenku węgla; należało otaczać je obszernemi kloszami, zawierającemi środki, pochłaniające te dwa ciała.

Na tle tych trudności można dopiero należycie ocenić doniosłość wprowadzenia przez Dewara doskonale izolujących naczyń o ściankach, zawierających próżnię; bez tych naczyń trudno sobie dziś wyobrazić jakiekolwiek badania w niskich temperaturach.

Już Pictet starał się wyznaczyć z ilości użytego tlenu gęstość rzekomo otrzymanej cieczy; jeśli istotnie skroplenie nastąpiło w jego doświadczeniach, znaleziona wartość gęstości (0,98) byłaby większa, niż wyznaczona przez Wróblewskiego (0,895) w temperaturze nawet jeszcze niższej (— 130°), ale zato pod mniejszem ciśnieniem (33 zamiast 470 atmosfer); dowodziłoby to dużej ściśliwości ciekłego tlenu — o ileby oczywiście obie wartości nie zawierały błędów.

Cailletet i Hautefeuille (1881) próbowali innej metody: mierzyli gęstość skroplonej mieszaniny dwutlenku węgla (lub podtlenku azotu) z tlenem; uważając ciecz otrzymaną za mieszaninę dwóch ciał ciekłych, z których każde zatrzymuje swoją objętość, obliczyli gęstość ciekłego tlenu, a następnie azotu i wodoru. Wartości były nader chwiejne, silnie zależne od użytej cieczy i od temperatury i naogół, mniej więcej 2 razy mniejsze od rzeczywistych. Wróblewski rozumiał błędy obu metod: Cailletet opierał się na dowolnem przypisywaniu roztworom gazu w cieczy własności mieszaniny dwóch cieczy; metoda Picteta pomija masę

substancji, która pozostała w stanie gazowym, a która może mieć dużą gęstość wobec silnych ciśnień, pod jakiemi dotychczasowe pomiary były robione. By ocenić, jaka część masy tlenu pozostaje nieskroplona, Wróblewski napełniał to samo naczynie raz tlenem, a raz podtlenkiem azotu w takich temperaturach, by prężność pary obu substancyj była mniej więcej jednakowa (— 130° i 0°); znana gęstość ciekłego podtlenku azotu pozwoliła obliczyć gęstość ciekłego tlenu.

Dotychczas każdy z badaczy wyznaczał gęstość otrzymanej cieczy w dowolnej temperaturze; dopiero Olszewski uporządkował tę sprawę i zaproponował, by gęstość skraplanych w niskich temperaturach substancyj była mierzona w temperaturze normalnego (pod ciśn. 1 atm.) wrzenia. Taka umowa obowiązuje po dziś dzień powszechnie. Do odpowiedniego pomiaru jest niezbędna możliwość otrzymywania cieczy pod ciśnieniem normalnem i jak zobaczymy niebawem, Olszewski posiadł sposób odpowiedni dla ciekłego tlenu i azotu; przy jego pomocy wyznaczył ze znaczną dokładnością gęstości tych ciał: 1,124 dla tlenu, 0,885 dla azotu. Objętość była przytem mierzona bezpośrednio w wycechowanej rurce, masa zmierzona przez zbieranie w gazomierzu ulatniającego się gazu.

Dużo miejsca w pracach obu uczonych zajmują badania zależności prężności par nasyconych od temperatury, (mówiąc inaczej, zależność temperatury skroplenia od ciśnienia), wyznaczanie temperatur wrzenia normalnego, oraz badanie stanu krytycznego. Pomimo prac Andrewsa, Natterera, van der Waalsa, przekonanie o istnieniu temperatury krytycznej nie było bynajmniej powszechne. Jamin w dyskusji nad odkryciem Wróblewskiego i Olszewskiego utrzymuje, że gaz może być skroplony w każdej temperaturze, a znikanie menisku przy ogrzaniu do pewnej temperatury wskazuje tylko na zrównanie gęstości optycznych obu faz, ale nie dowodzi zniknięcia podziału na dwie fazy. To mniemanie podtrzymał Ramsay, który twierdzenie takie wygłosił już w r. 1880.

W celu wyznaczenia elementów krytycznych Wróblewski (1883) skraplał tlen w rurce, zanurzonej w kąpieli z ciekłego etylenu; stopniowo w miarę napływania nowego gazu ze zbiornika, poziom cieczy wznosił się ponad poziom etylenu i dosięgał części rurki, o temperaturze coraz to wyższej; w pewnej chwili, gdy temperatura ta stała się równa krytycznej, menisk znikał; panujące przy tem ciśnienie było ciśnieniem krytycznem. Dla wyznaczenia temperatury krytycznej obniżał poziom tlenu poniżej poziomu etylenu i podnosił temperaturę wrzenia etylenu przez stopniowe zwiększanie ciśnienia; gdy temperatura doszła do wartości krytycznej tlenu, menisk znikał. Mimo prymitywnej metody osiągnął Wróblewski wcale dokładne rezultaty (— 113° zamiast — 119°, ciśnienie 50 atm. zgadza się z nowszemi wyznaczeniami).

W następnym roku Olszewski wyznacza zupełnie poprawne dane dla azotu, obserwując znikanie menisku przy powolnem ogrzewaniu, a w r. 1885 Wróblewski poprawia pomiary dla tlenu, potwierdza wyniki Olszewskiego dla azotu i wyznacza stałe krytyczne dla tlenku węgla.

Obaj uczeni skraplali i poddawali badaniu powietrze; Wróblewski zauważył przytem, że temperatura normalna wrzenia zmienia się stopniowo od — 191 do — 187, zbliżając się do temperatury wrzenia czystego tlenu (— 181,5); zwrócił uwagę, że powietrze jest mieszaniną o zmiennym składzie, i że podnoszenie się temperatury wrzenia świadczy o rosnącej zawartości tlenu. To twierdzenie poparł dowcipnem doświadczeniem, wzorowanem na analogicznem doświadczeniu Cailleteta z mieszaniną powietrza i bezwodnika węglowego. Do powietrza, skroplonego w temperaturze — 142° doprowadzał nowe ilości powietrza w stanie gazowym, zwiększając w ten sposób ciśnienie w naczyniu. Przy 40 atm. menisk stał się

niedostrzegalny wskutek wyrównania się gęstości cieczy i gazu. Wówczas zaczęto zmniejszać ciśnienie: menisk pojawił się wprawdzie, ale na poziomie wyższym, niż poprzednio, a dopiero w chwilę później ukazał się drugi menisk na wysokości pierwotnej. Oddzielał on od siebie 2 warstwy cieczy najwidoczniej o różnym składzie; istotnie analiza wykazała, że warstwa dolna zawierała objętościowo 21,4% tlenu, a górna tylko 18,2%. Przyczyna jest prosta: wskutek łatwiejszej kondensacji tlenu ciecz pierwotna zawierała go więcej, niż normalnie; pozostały gaz był bogatszy w azot i przy powtórnem skropleniu pod wpływem rozprężenia pozostała ciecz zawierająca mniej tlenu.

Główne usiłowania Wróblewskiego i Olszewskiego były, rzecz prosta, skierowane ku osiągnięciu coraz to niższych temperatur. Poważną trudność w ocenianiu wyników w całej tej dziedzinie stanowił brak opracowanej metody mierzenia tak niskich temperatur, w których termometry alkoholowe już zamarzały. Używany przez Cailleta termometr z dwusiarczkiem węgla mógł służyć najwyżej do temperatury jego zamarzania, t. j. do — 112° C. Pictet posługiwał się, do wyznaczania temperatury wrzenia dwutlenku siarki i dwutlenku węgla, wzorem teoretycznym, który sam wyprowadził z praw termodynamiki; uczony szwajcarski przypisywał tym obliczeniom wartość jedynie prowizoryczną, i istotnie tak obliczone temperatury wrzenia znacznie się różnią od wartości, znalezionych empirycznie.

Wróblewski i Olszewski posługiwali się początkowo termometrem wodorowym (Jolly wypożyczył im do tego celu własny, dokładnie wycechowany przyrząd). Olszewski pozostał nadal wierny tej metodzie, natomiast Wróblewski poddał ją krytyce ze względu na możliwości odchylenia się wodoru od praw gazu doskonałego, oraz ze względu na wpływ przestrzeni szkodliwej (pomiędzy bańką termometru a rtęcią w manometrze), w której gaz ma temperaturę różną od mierzonej. W przyrządach Wróblewskiego i Olszewskiego bańka miała z konieczności małe wymiary, wskutek czego wzrastał wpływ przestrzeni szkodliwej, co Wróblewski sprawdził doświadczalnie. To skłoniło go do zastąpienia termometru gazowego przez termoogniwo (miedź — nowe srebro); wyniki cechowania zapomocą termometru Jolly od + 100° do — 130° zostały ujęte we wzór o 3 wyrazach, który, ekstrapolowany dawał aż do — 193° wyniki, nie różniące się od wskazań termometru wodorowego więcej niż o 0,1°; jeśli przyjąć słuszność tego wzoru dla jeszcze niższych temperatur, to, według pomiarów Wróblewskiego, wskazania termometru wodorowego stają się w tym zakresie zbyt niskie, a różnica wynosi do 10°. Porównywując dane ogłoszone przez Olszewskiego z wynikami późniejszych badaczy, można się przekonać, że Wróblewski miał słuszność, ale nie w tym stopniu, jak przypuszczał: temperatury Olszewskiego poniżej — 200° są podane wszystkie za nisko, ale nie więcej, jak o 2 lub 3 stopnie.

Myśl zastosowania termoogniwa do mierzenia b. niskich temperatur przejął od Wróblewskiego Kamerlingh-Onnes w Leydzie; później zastąpił tę metodę termometrem oporowym (platynowym), poraz pierwszy użytym w r. 1896 do mierzenia niskich temperatur przez Witkowskiego w Krakowie.

Wróblewski zwrócił też uwagę na możliwość użycia temperatur wrzenia tlenu i azotu za punkty stałe dla mierzenia temperatur niskich. Jak wiadomo, powszechnie dziś obowiązująca skala temperatur przyjęła temperaturę wrzenia tlenu za punkt stały skali termometrycznej międzynarodowej.

Niskie temperatury osiągali nasi uczeni przez wrzenie skroplonego tlenu i azotu pod zmniejszonem ciśnieniem, oraz przez rozprężanie oziębionych gazów.

Wyniki pierwszego sposobu były uzależnione od udoskonalenia działania pomp, które muszą usuwać pary wrzącej cieczy nietylko dokładnie ale i prędko, by zapobiec ich gromadzeniu się. Najniższe temperatury otrzymał Olszewski zapomocą wrzącego azotu; w r. 1884 zdołał doprowadzić azot do wrzenia pod ciśnieniem normalnem; pierwotnie podana wartość temperatury (— 213°) musiała być później, w r. 1887, podwyższona do — 195°. Obniżając ciśnienie do 4 mm. Hg. otrzymał wreszcie — 225° (w-g termometru wodorowego; wartość rzeczywista była prawdopodobnie o kilka stopni wyższa).

W tej temperaturze azot jest już w fazie stałej; otrzymanie go w tym stanie było ukoronowaniem długich usiłowań w tym kierunku. Przykład bezwodnika węglowego, który krzepnie przy gwałtownem rozprężaniu, budził nadzieje, że tą drogą dadzą się zestalić i inne gazy. Tlen oparł się próbom Wróblewskiego; osiągnięta temperatura, mierzona termoogniwem, wynosiła — 186°; tlen się nie zestalił, ale umieszczony w tej temperaturze azot miał, według świadectwa Wróblewskiego, utworzyć płatki śniegu. Olszewski natychmiast zaprzeczył tej wiadomości, gdyż przekroczył już on w swych doświadczeniach tę temperaturę i nie dostrzegł śladu zestalenia. Trudno dziś się zorjentować, w czem tkwi sprzeczność: czy Wróblewski uległ rzeczywiście złudzeniu, czy też temperatura osiągnięta była niższa od podanej, a tylko bezwładność cieplna termoogniwa i bezwładność mechaniczna galwanometru nie pozwoliły zanotować najniższej wartości, która z natury rzeczy trwała bardzo krótko. Wróblewski nie podaje wyraźnie wysokości ciśnienia, ale mówi o 150 atm. jako o ciśnieniu, pod którem rozprężał się wodór, którego próby skroplenia opisuje w tej samej rozprawie; rozprężenie od takiego, a nawet znacznie niższego ciśnienia powinno zupełnie wystarczać do osiągnięcia temperatury zestalenia azotu (— 210°); tlen zestala się trudniej, bo dopiero w — 219°, a i tu zamienia się na ciało szkliste, tak trudne do odróżnienia od cieczy, że istnienia jego przez długi czas nie dostrzeżono; odmiana krystaliczna, łatwo dostrzegalna, powstaje dopiero w — 231°.

Niewątpliwie zestalenie szeregu ciał osiągnął Olszewski (1884 i 1885), przez silne bardzo zmniejszanie ciśnienia nad cieczą. Wyznaczył też temperatury krzepnięcia tych ciał, a mianowicie: tlenku węgla (— 211° w-g Olszewskiego, rzeczywista wartość — 199°) i azotu (— 214, rzeczywiście — 210), wreszcie metanu i tlenku azotu.

Pozostawał jeden jeszcze gaz znany, opierający się wszelkim wysiłkom badaczy. Zarówno sensacyjne odkrycie Picteta, jak i mgiełka, otrzymana przez Cailleteta przez rozprężenie wodoru, ściśniętego do 300 atm. i ochłodzonego do — 29°, muszą być uznane dzisiaj za wynik złudzenia, wobec nader niskiej temperatury krytycznej wodoru, wynoszącej — 240°. W przypadku Cailleteta złudzenie było spowodowane prawdopodobnie przez nieznaczne obce przymieszki. Skroplenie wodoru pozostało nadal nęcącym celem.

W r. 1884 Wróblewski zastosował po raz pierwszy ideę Picteta: włączył tlen do cyklu ciał chłodzących i zastosował wrzący tlen do oziębienia wodoru, sprężonego do 100 atm.; w chwili rozprężenia zauważył w rurce z wodorem burzliwe wrzenie, analogiczne do tego, jakie obserwował w swoim czasie Cailletet w tlenie. Tu znów zachodzi niezgodność pomiędzy badaczami krakowskimi, gdyż Olszewski w podobnych warunkach nie otrzymał wspomnianego zjawiska, a zaobserwował je dopiero przy sprężeniu wodoru do 190 atm. Wreszcie, stosując w r. 1884 ochładzanie azotem wrzącym pod niskiem ciśnieniem, i rozprężając wodór tylko częściowo, od 160 do 40 atm., zauważył Olszewski na ściankach rurki krople ciekłego wodoru. Możność skroplenia wodoru zosta-

ła po raz pierwszy bezsprzecznie udowodniona; trzeba było jednak czekać jeszcze 14 lat, zanim zebrana ciecz pojawi się w rękach angielskiego chemika, Dewara.

Trudności, na jakie natrafiało skroplenie wodoru, skłoniły Wróblewskiego do bliższego zbadania tego gazu, a mianowicie do stwierdzenia, jak odchyla się on od prawa Mariotte'a w niskich temperaturach; wyniki tych pomiarów stały się podstawą dokładnych wiadomości o własnościach wodoru, które doprowadziły wkońcu do zupełnego pokonania opornego gazu. Tego nie doczekał już znakomity badacz. Kreśląc wieczorem krzywe, ujmujące wyniki pomiarów, Wróblewski przewrócił płonącą lampę i zmarł wskutek odniesionych poparzeń. Badania jego prowadzili dalej fizycy krakowscy; najpierw Olszewski, potem Władysław Natanson obliczyli na podstawie odstępstwa wodoru od prawa Boyle'a - Mariotte'a, stwierdzonych przez Wróblewskiego, temperaturę i ciśnienie krytyczne tego gazu; obliczone wartości okazały się nader bliskie rzeczywistych, zmierzonych doświadczalnie w r. 1905 przez Olszewskiego. Badacz ten stwierdził też dla wodoru istnienie punktu inwersji, w którym zjawisko Joule'a - Thomsona z ujemnego staje się dodatnie, t. j. w którym wodór, rozprężany bez wykonywania pracy nie ogrzewa się, jak to ma miejsce w temperaturach wyższych, lecz ochładza się tak jak to czynią inne gazy. Temperaturę inwersji wyznaczył Olszewski na —80.5°, dodatnie zjawisko Joule'a-Thomsona w niskich temperaturach wykorzystał w r. 1898 Anglik Dewar i, zastosowawszy opartą na niem metodę ziębienia, zastosowaną już uprzednio przez Lindego do skraplania powietrza, otrzymał wreszcie wodór w postaci trwałej cieczy.

Wróblewski był dobrze świadomy niezmiernej doniosłości czynów naukowych, dokonanych w Krakowie w ciągu kilku zaledwie lat; przewidział trafnie, że ciekłe powietrze stanie się potężnym i powszechnie używanym środkiem oziębiającym; ocenił doniosłość jaką dla nauki ma możliwość badań własności fizycznych ciał w temperaturach nieograniczenie niskich; sam przystąpił do badania oporu elektrycznego metali (miedzi), a na podstawie otrzymanych wyników przewidział możliwość takich warunków, w których opór metalu stanie się zerem, a wraz z nim zniknie wywiązywanie ciepła przez prąd elektryczny. Jedno tylko z jego przewidywań nie sprawdziło się; w r. 1885 pisał: „nie zejdziemy nigdy poniżej temperatur, jakie dają się osiągnąć przy pomocy wrzącego wodoru".

Nietylko odkrycie nieznanego podówczas helu zaprzeczyło temu twierdzeniu; ani wrzenie pod niskiem ciśnieniem, ani rozprężanie adiabatyczne nie wyczerpują środków obniżania temperatury. Najnowszy triumf w tym kierunku, otrzymanie temperatury jednej czwartej stopnia skali bezwzględnej, nauka zawdzięcza spożytkowaniu zupełnie odrębnej dziedziny zjawisk. Zarówno wspomniani już Amerykanie Giauque i Mac Dougall, jak i Holendrzy de Haas, Wiersma i Kramers, którzy w parę tygodni później osiągnęli w Londynie taką samą niską temperaturę, oparli się na zmianach cieplnych, jakich doznają niektóre ciała silnie paramagnetyczne w chwili wzbudzania i niweczenia w nich pól magnetycznych.

Chybione proroctwo Wróblewskiego ostrzega, że wyraz „nigdy" nie powinien być nigdy stosowany, gdy chodzi o przewidywanie dalszego rozwoju nauki.